

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/92271 A1**

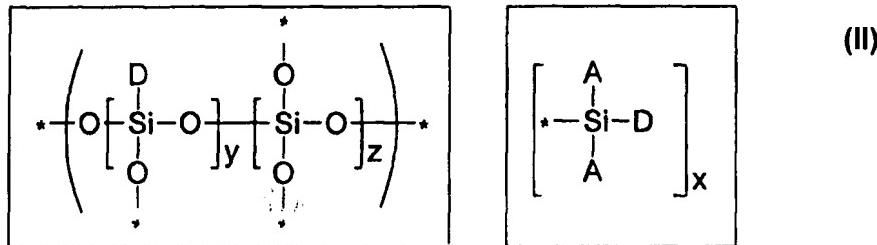
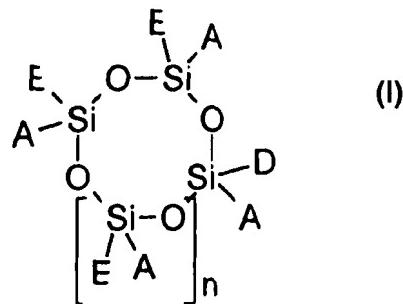
- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 7/21, (72) Erfinder; und  
7/08, A61K 6/08 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BISSINGER, Peter  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06100 [DE/DE]; Vorhölzerstrasse 10, 86911 Diessen (DE). ECK-  
(22) Internationales Anmeldedatum: HARDT, Gunther [DE/DE]; Odf-Strasse 22, 06231 Bad  
29. Mai 2001 (29.05.2001) Dürrenberg (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE];  
(25) Einreichungssprache: Deutsch Frauwiesenweg 3, 82205 Gilching (DE).  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität: (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner,  
100 26 432.8 29. Mai 2000 (29.05.2000) DE Poschingerstrasse 6, 81628 München (DE).  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): 3M ESPE AG [DE/DE]; ESPE Platz, 82229 Seefeld  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PREPOLYMERIC (METH)ACRYLATES WITH POLYCYCLIC OR AROMATIC SEGMENTS

(54) Bezeichnung: PRÄPOLYMERE (METH)ACRYLATE MIT POLYCYCLISCHEN ODER AROMATISCHEN SEGMENTEN



(57) Abstract: The invention relates to monomers according to formulas (I) and (II) and to curable materials that contain these monomers.

WO 01/92271 A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Monomere gemäß den Formeln (I) und (II) sowie härthbare Massen, enthaltend diese Monomeren.



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("*Guidance Notes on Codes and Abbreviations*") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Präpolymere (Meth)acrylate mit polycyclischen oder aromatischen Segmenten

Die Erfindung betrifft multifunktionelle (Meth)acrylate mit polycyclischen oder aromatischen Segmenten sowie daraus hergestellte Massen, insbesondere

5 Dentalmassen.

Bei der restaurativen Zahnheilkunde nimmt der ästhetische Aspekt immer mehr zu. Dem Patienten kann insbesondere im Frontzahnbereich nicht mehr zugemutet werden, eine nicht dem natürlichen Zahn entsprechende Restauration zu erhalten.

10 Schlüssel zur Ästhetik ist die Opazität des Restaurationsmaterials.

Unter Restaurationsmaterialien im Sinne dieser Anmeldung werden insbesondere Zahnfüllmaterialien, Stumpfaufbaumaterialien, Zahnzemente, Zahnlacke sowie zahntechnische Materialien, wie Verblendmaterialien verstanden.

15

Dentale Restaurationsmaterialien basieren auf härtbaren Monomeren bzw. Monomergemischen. Vorwiegend werden dabei im Stand der Technik kurzkettige Monomere auf der Basis von (Meth)acrylaten verwendet, die zu einem nicht unerheblichen Gesundheitsgefährdungsrisiko durch die Auslösung von nicht-

20 polymerisierten Restmonomeren aus dem Restaurationsmaterial führen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, auf andere Monomersysteme auszuweichen.

So beschreibt beispielsweise die Anmeldung DE-198 60 364 härtbare Monomere auf der Basis von cyclischen Siloxan(meth)acrylaten. Diese zeichnen sich aus durch  
25 eine hohe (Meth)acrylatfunktionalität, die bei daraus hergestellten härtbaren Massen zu guten physikalischen Eigenschaften führt.

Im Rahmen der Anmeldung DE-198 60 361 werden cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane beschrieben, die in daraus hergestellten härtbaren  
30 Massen zu einem niedrigen Polymerisationsschrumpf und verbesserten physikalischen Eigenschaften führen.

- 2 -

- Ganz allgemein fehlt es im Stand der Technik nicht an polymerisierbaren Massen, die sich durch niedrigen Schrumpf und verbesserte physikalische Werte auszeichnen; sehr wohl fehlt es aber an härtbaren Massen, die verbesserte ästhetische Eigenschaften, insbesondere eine Opazität aufweisen, die den visuellen Eindruck natürlicher Zahnsubstanz gewährleistet.
- 5

- Der vorliegenden Anmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, Monomere mit hohem Molekulargewicht zur Verfügung zu stellen, die die Formulierung von Dentalmassen 10 erlauben, die im ausgehärteten Zustand eine geringe Opazität aufweisen, um den visuellen Eindruck natürlicher Zahnsubstanz zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Monomere und den daraus formulierten Massen gemäß den Ansprüchen gelöst.

- 15 Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Monomeren ist neben der Tatsache, dass sie ein hohes Molgewicht, beispielsweise über 600 g/mol, bevorzugt über 800 g/mol besitzen auch eine hohe (Meth)acrylatfunktionalität, beispielsweise über 2, bevorzugt über 3 bei überraschend niedriger Viskosität. Sie sind daher 20 hervorragend zur Formulierung von leicht applizierbaren Massen geeignet.

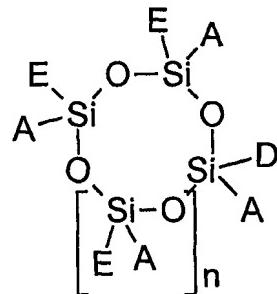
Das Molgewicht der erfindungsgemäßen Monomeren kann so hoch sein, bis die Grenze der Fließfähigkeit bei 23°C erreicht wird.

- 25 Die aus den Monomeren formulierten Massen besitzen einen niedrigen Polymerisationsschrumpf und sehr hohe mechanische Festigkeit. Somit ist es auch möglich, Massen zu formulieren, ohne übliche niederfunktionelle Monomere auf reiner (Meth)acrylatbasis zu verwenden, was beispielsweise eine Gefährdung des Patienten durch austretende Restmonomere verhindert.
- 30 Die aus den Monomeren formulierten Massen weisen insbesondere eine Opazität von 80 bis 90%, bevorzugt 83 bis 87% auf.

- 3 -

Vorteilhaft und überraschend ist ferner, dass die Monomere trotz ihrer hohen Anzahl von Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen pro Molekül lagerstabil sind.

- Die erfindungsgemäßen Monomere weisen die allgemeinen Formeln (1) oder (2) auf, wobei den Formeln die kovalente Anknüpfung eines Restes E an ein Siloxan-Backbone gemeinsam ist.



10

(1)

in welcher bedeuten:

- n = eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 5;
- 15 A = H oder lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alk(en)yl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>15</sub>-Cycloalk(en)yl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, Tollyl, Xylyl, oder C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkaryl, bevorzugt Phenylethylenyl,
- 20 wobei aus den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR<sub>2</sub> und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder O(C=O) ersetzt sein können;
- D = E oder ein Kohlenwasserstoff-Gerüst, das 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Cyclosiloxanreste verknüpft, wobei das Gerüst linear oder verzweigt oder cyclisch oder polycyclisch ist und 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 30 C-Atome und

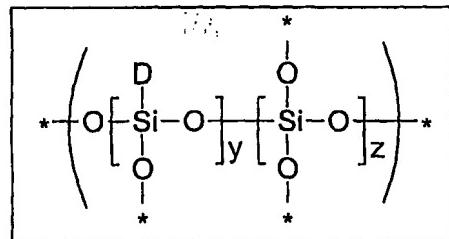
- 4 -

zusätzlich 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Cl, F, Br, I enthält und an welchem 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben definierten Cyclosiloxanreste gemäß Formel (1), abzüglich D, hängen.  
 Bevorzugte Reste D sind: Di(prop-3-yl)ether, Di(prop-3-yl)sulfid, Di(prop-3-yl)amin, Di(prop-3-yl)methylamin, Tri(prop-3-yl)amin, Di(prop-3-yl)harnstoff,  
 5 Di(prop-3-yl)carbonat, Ethylenlykoldi(prop-3-yl)carbonat,  
 Diethylenglykoldi(prop-3-yl)carbonat, Ethylenlykoldi(prop-3-yl)ether,  
 Diethylenglykoldi(prop-3-yl)ether, 1,2-Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-  
 Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-Butan-dioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-  
 10 Butandioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butendioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-  
 Butindioldi(prop-3-yl)ether, 1,5-Pentandioldi(prop-3-yl)ether, 1,6-  
 Hexandioldi(prop-3-yl)ether, 1,8-Octandioldi(prop-3-yl)ether, 1,9-Nonan-  
 dioldi(prop-3-yl)ether, 1,10-Decandioldi(prop-3-yl)ether, 1,12-Dodecan-  
 dioldi(prop-3-yl)ether, Oxalsäuredi(prop-3-yl)ester, Malonsäuredi(prop-3-  
 15 yl)ester, Bernsteinsäuredi(prop-3-yl)ester, Adipinsäuredi(prop-3-yl)ether,  
 Sebacinsäuredi(prop-3-yl)ether, 1,2-Ethandiyyl, 1,4-Pentadienyl, 1,5-  
 Pentandiyl, 1,5-Hexadienyl, 1,6-Heptadienyl, 1,7-Octadienyl, 1,8-Nonadienyl,  
 1,9-Decadienyl, 1,11-Dodecadienyl, p-Di(eth-2-yl)benzol, Bis-(4-(prop-3-  
 20 yl)oxyphenyl)-sulfon, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-keton, Bis-(4-(prop-3-  
 yl)oxyphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-  
 (prop-3-yl)oxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-  
 perfluorpropan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxy-3,5-dibrom-phenyl)-propan, 3,3-Bis-  
 (4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-pentan, 4,4-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-heptan,  
 25 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-cyclopantan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-  
 yl)oxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-  
 cyclohexan, 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, Bis-((prop-3-yl-  
 ether)oxy)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]decan;  
 E = A oder eine polymerisierbare Gruppe entnommen aus der Gruppe G-C[(Q-T-  
 L)<sub>a</sub>(A)<sub>3-a</sub>] und/oder Q-L und gegebenenfalls zusätzlich X-T-L, wobei bis zu  
 30 50%, bevorzugt unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem durchschnittlichen  
 Molekül A entsprechen dürfen, mit der Maßgabe, dass bei Molekülen mit nur  
 einem Siloxanring unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem

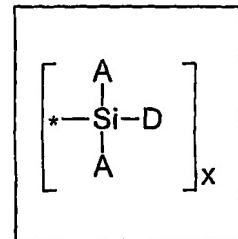
- 5 -

durchschnittlichen Molekül A entsprechen dürfen, und mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe G-C[(Q-T-L)<sub>a</sub>(A)<sub>3-a</sub>] und/oder Q-L im Molekül enthalten sein muss;

- 5      G = lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alk(en)yen, Arylen, Alkarylen, Arylalkylen, wobei 0 bis 5 C-Atome ersetzt sein können durch einen Vertreter der Gruppe O, S, N-A, C(O), C(O)O, OC(O), C(O)N, NC(O), OC(O)O, NC(O)O, OC(O)N, NC(O)N;
- X = C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk(en)yen, bevorzugt Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Ethenylen, Propenylen;
- 10     Q = ein in der Kette ein aromatisches oder polycyclisches Ringsystem enthaltender Rest, mit 5 bis 20, bevorzugt 6 bis 15 C-Atomen, der zusätzlich unabhängig voneinander 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N-A, S im Ringsystem aufweist;
- T = O, N-A oder ein zwei- oder mehrwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethandiol-diyl, 1,4,7-Trioxaheptan-diyl, 1,4,7,10-Tetraoxadektan-diyl, 1,4,7,10,13-Pentaoxatridekan-diyl, Glycerin-triyl, Trimethylolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;
- L = eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe;
- 20     a = 2,3.



(2.1)



(2.2)

(2)

- 25    in welcher bedeuten:

- 6 -

$$x \leq 2 + y + 2z;$$

$$y = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \text{ bevorzugt } 0, 1, 2, 3;$$

$$z = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \text{ bevorzugt } 0, 1, 2, 3;$$

- 5 A und D haben die obige Bedeutung mit der Maßgabe, dass mindestens 3 der Reste D in einem Molekül die Bedeutung von  $G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}]$  oder Q-L oder X-T-L haben müssen, und mit der Maßgabe, dass bei  $y = z = 0$  mindestens 1 Rest D die Bedeutung  $G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}]$  hat;
- 10 und die Symbole „\*“ in (2.1) die Anknüpfungspunkte für Fragmente (2.2) über deren Valenz symbolisiert durch ein „\*“ an das Fragment (2.1) bedeuten.

- Jede Auswahl eines über Indizes oder über Mehrfachnennung des Symbols mehrmals genannten Restes im Rahmen dieser Anmeldung ist unabhängig von
- 15 jeder anderen Auswahl aus der selben Gruppe zu betrachten. Beispielsweise kann die dreifache Nennung eines Restes A in einem Molekül bedeuten, dass die Position von A sowohl durch Methyl- als auch Ethyl- als auch Propyl- im gleichen Molekül ersetzt werden kann.
  - 20 Verbindungen gemäß Formel (1) sind auf Basis cyclischer Siloxane, wobei ein oder mehrere Siloxan-Ringe pro Molekül vorkommen können.

Verbindungen gemäß Formel (2) sind auf Basis linearer oder verzweigter Siloxane, wobei ein oder mehrere Siloxanreste pro Molekül vorkommen können.

- 25 Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (1) und (2) geschieht vorzugsweise durch Hydrosilylierung. Hierdurch lassen sich Si-H-funktionelle Cyclosiloxane und verzweigte bzw. lineare Siloxane mit C-C-ungesättigten organischen Gerüsten verknüpfen (B. Marciniec: Comprehensive Handbook on
- 30 Hydrosilylation, Pergamon Press, 1992). Auf diese Weise lassen sich gewünschte Monomer Strukturen der allgemeinen Formeln darstellen.

- 7 -

Bevorzugte Si-H-funktionelle Silikonkernstücke für die Umsetzung zu erfindungsgemäßen Vertretern der Formel (1) und (2) sind beispielhaft und umfassen ohne Einschränkung:  $D^H_4$ ,  $D^H_5$ ,  $D^H_7$ ,  $D^H_8$ , ein Gemisch aus  $D^H_x$ , mit  $x = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  (Summe dieser Komponenten >90 %),  $M^H_2$ ,  $M^H_4Q$ ,  $M^H_3T$ ,  $M^H_3T^H$ ,  
5  $M^H_3T^{Ph}$ ,  $M^H_8Q_8$ ,  $T^H_8$  (Silikonnomenklatur gemäß Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2. Ed. Bd. 15 S.206f.; H = hydrido-funktionalisiert, Ph = Phenyl).

Beispielsweise lässt sich 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan in einem Lösungsmittel, wie Toluol, unter Einfluss von Edelmetallkatalysatoren, wie (ohne Einschränkung darauf) Speier-Katalysator, Karstedt-Katalysator aber auch Wilkinson-Katalysator, mit vier Mol Vinylbenzylmethacrylat zu einem Vertreter von (1) verknüpfen. Anstelle des Cyclotetrasiloxans lässt sich auch ein kommerziell verfügbares SiH-Cyclengemisch (Petrarch, M8830) (ein Gemisch von  $D^H_x$ , mit  $x = 4, 5, 6$ ) verwenden. Statt Vinylbenzylmethacrylat können andere ungesättigte Verbindungen, wie Vinylnorbornenolmethacrylat oder Allylether, -ester oder -amide von (Meth)acrylat-funktionellen Bisphenol-A-Derivaten, sowie endocyclisch ungesättigte und andere (Meth)acryl-funktionelle organische Moleküle verwendet werden. Eine weitere erfindungsgemäße Möglichkeit ist, die Cyclosiloxankomponente nicht allein mit aromatischen oder polycyclischen hydrosilylierbaren (Meth)acrylaten umzusetzen, sondern dies im Gemisch mit aliphatischen hydrosilylierbaren (Meth)acrylaten, wie beispielsweise Allyloxyethylmethacrylat oder Glycerindimethacrylat-allylether, zu tun. Erfindungsgemäße Produkte sind dabei jedoch nur diejenigen Anteile, die mindestens eine aromatische oder polycyclische (Meth)acrylatkomponente im Molekül tragen.

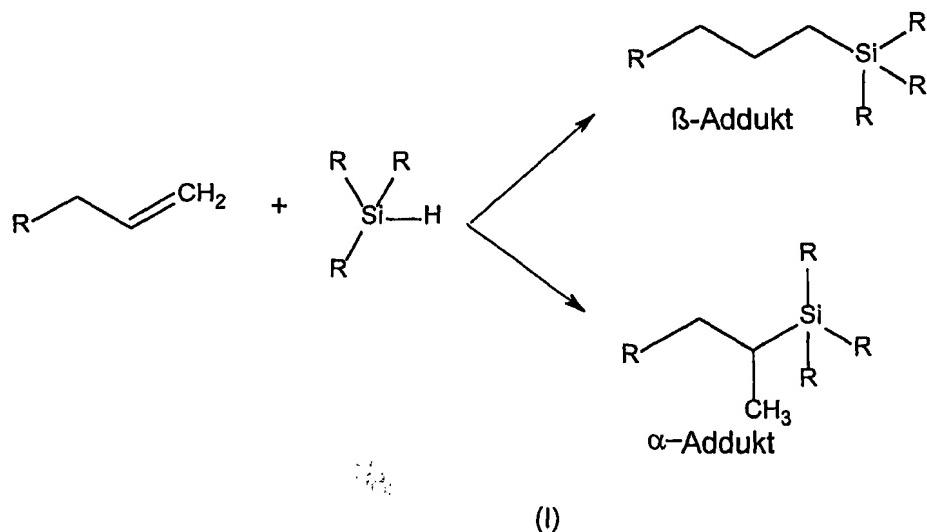
Bei der Umsetzung von polyfunktionellen SiH-Cyclosiloxanen mit ebenfalls mehrfach C-C-ungesättigten organischen Gerüsten können durch geeignete Reaktionsführung alle C-C-ungesättigten Funktionen des organischen Gerüstes (mit Ausnahme der polymerisierbaren Doppelbindungen) mit jeweils einem Cyclosiloxanring abgesättigt werden. Durch davon abweichende Wahl der

- 8 -

Stöchiometrie oder Reaktionsführung lassen sich jedoch auch vorvernetzte Zwischenprodukte herstellen.

Beide Möglichkeiten sind unabhängig voneinander anwendbar.

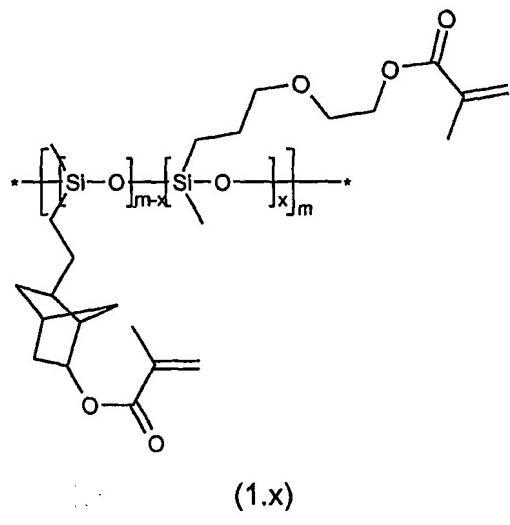
- 5 Die im folgenden aufgezeigten Strukturen können in an sich bekannter Weise durch Hydrosilylierung von entsprechenden Si-H-Verbindungen, beispielsweise mit Allyl- oder Vinyl-Verbindungen, erhalten werden. Bei der Hydrosilylierung werden abhängig von den Substraten und dem Katalysator ein Gemisch isomerer Addukte zu unterschiedlichen Anteilen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Addukt; siehe Schema (I)) erhalten. In den
- 10 Formeln ist jeweils nur ein Isomeres gezeigt, gemeint sind jedoch alle Möglichkeiten.



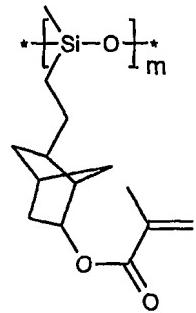
- 15 Neben den in den bevorzugten Beispielen gezeigten Methacrylaten sind auch die entsprechenden Acrylate sowie gemischte Typen bevorzugt.

Bevorzugte Vertreter der Formel (1) sind:

- 9 -



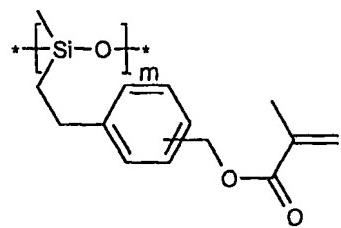
- $m = 4, 5$  oder ein Gemisch aus  $4, 5$  und  $6$  (d.h.:  $n = 0, 1, 2$ );  $x = 1$  bis  $m-1$ ,  $Q = 2(3)$ -  
5 Oxylo-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl;  $X = 1,2$ -Ethylen,  $T = 1$ -Oxa-1,3-  
propylen,  $L =$  Methacrylat;



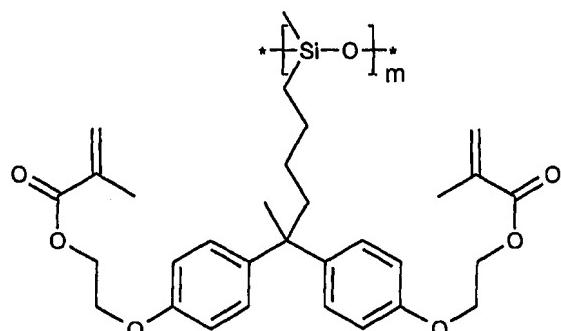
10

- $m = 4, 5$  oder ein Gemisch aus  $4, 5$  und  $6$  (mit  $n = 0, 1, 2$ );  $Q = 2(3)$ -Oxylo-  
bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl;  $L =$  Methacrylat;

- 10 -

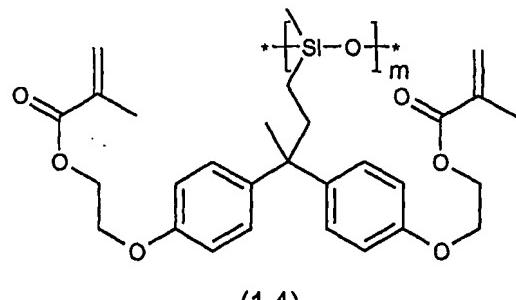


- 5      m = 4, 5 oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit n = 0, 1, 2); Q = 1,2-Ethylen-(2-(4-  
5      methylenoxy)-1,4(3)-phenylen); L = Methacrylat;

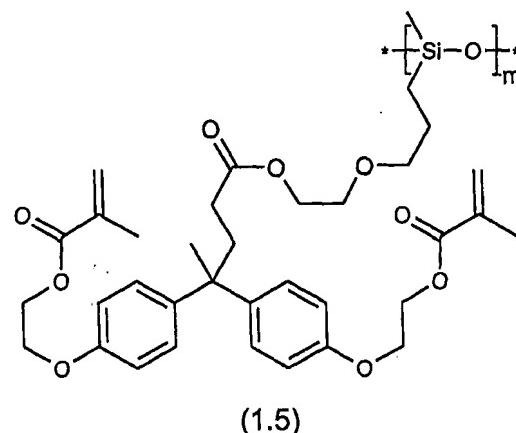


- 10     m = 4, 5 oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit n = 0, 1, 2); A = Methyl; D = E; G =  
1,4-Butylen, a = 2; Q = 1,4-Phenylen; T = 1,2-Ethandiol-diyli; L = Methacrylat.

- 11 -



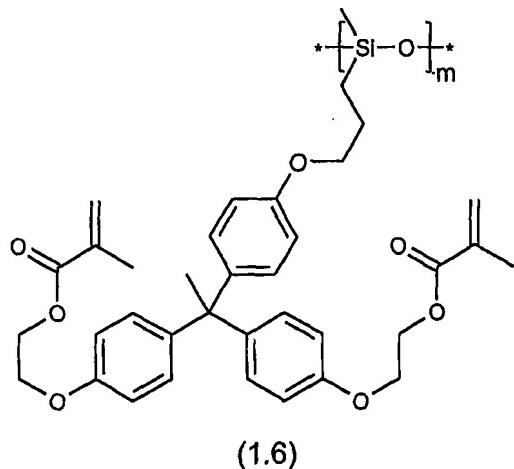
$m = 4, 5$  oder ein Gemisch aus  $4, 5$  und  $6$  (mit  $n = 0, 1, 2$ ); A = Methyl; D = E; G =  
5 1,2-Ethylen, a = 2; Q = 1,4-Phenylen; T = 1,2-Ethandiol-diyl; L = Methacrylat.



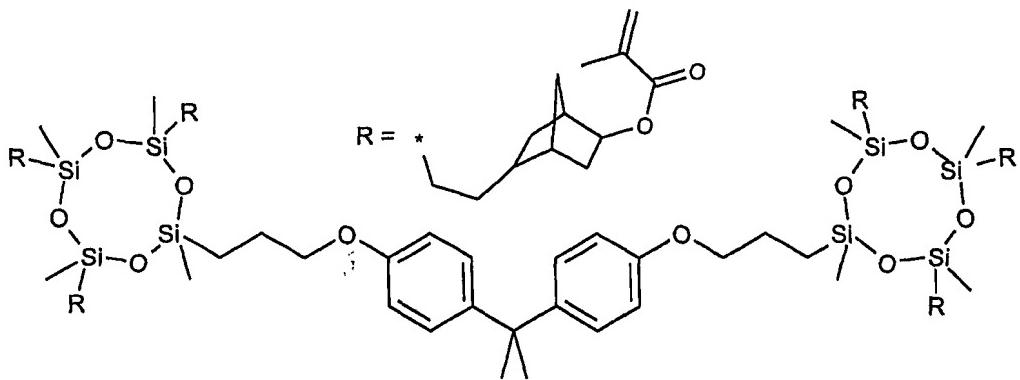
10

$m = 4, 5$  oder ein Gemisch aus  $4, 5$  und  $6$  (mit  $n = 0, 1, 2$ ); A = Methyl; D = E; G =  
4,7-Dioxa-8-oxo-1,10-decylen, a = 2; Q = 1,4-Phenylen; T = 1,2-Ethandiol-diyl; L =  
Methacrylat.

- 12 -



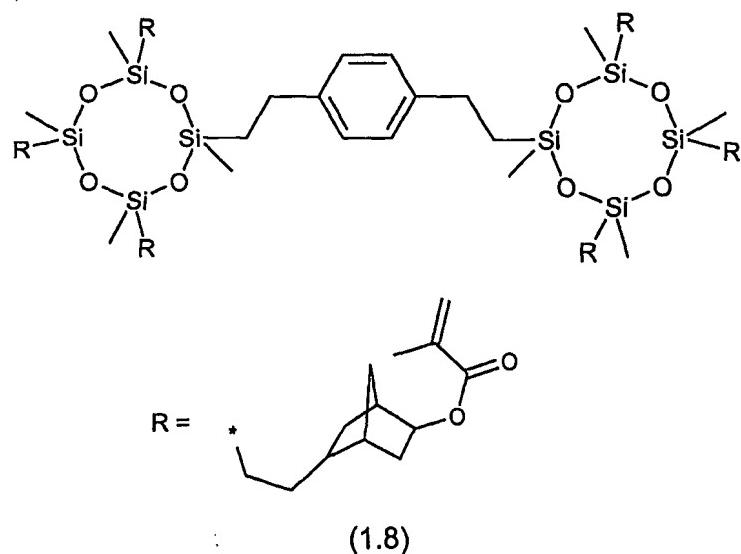
- $m = 4, 5$  oder ein Gemisch aus  $4, 5$  und  $6$  (mit  $n = 0, 1, 2$ ); A = Methyl; D = E; G = 4-  
 5 Oxa-1,4-butylene-4-(1,4-phenylen, a = 2; Q = 1,4-Phenylen; T = 1,2-Ethandiol-diylyl; L = Methacrylat.



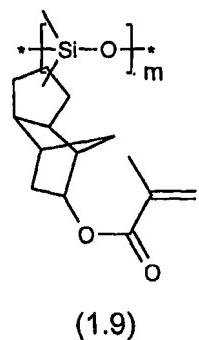
10

$m = 4$  (mit  $n = 0$ ); A = Methyl; D = E, Bis-[2,2-propandiyl-(4-(1,3-propylen-oxy)-1-phenylen); Q = 2(3)-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyil)-yl; L = Methacrylat;

- 13 -



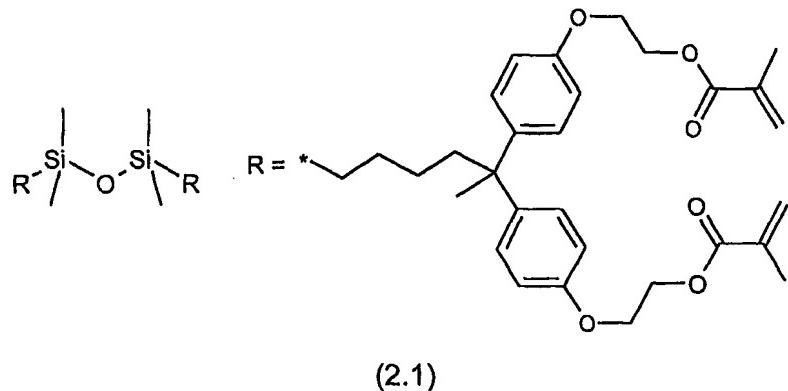
- $m = 4$  (mit  $n = 0$ ); A = Methyl; D = E, Bis-[1,4-(1,2-ethandiyil)-phenylen]; Q = 2(3)-  
 5 Oxylic-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyil)-yl; L = Methacrylat;



- 10  $m = 4, 5$  oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit  $n = 0, 1, 2$ ); A = Methyl; D = E; Q =  
 2(3)-Oxyl-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dekan-6(7)-yl; L = Methacrylat;

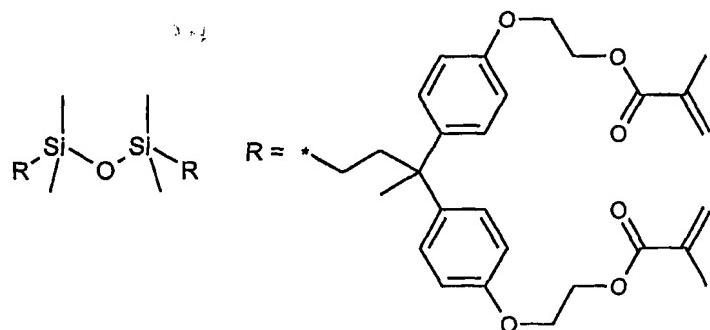
- 14 -

Bevorzugte Vertreter der Formel (2) sind:



5

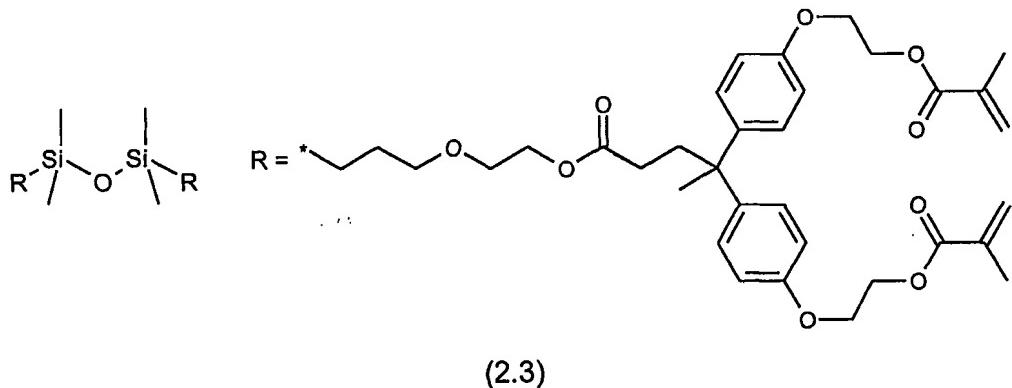
$x = 2; y = 0; z = 0; K = \text{Methyl}, G-C[(Q-T-L)_aA_{3-a}]$ ;  $G = 1,4\text{-Butylen}$ ;  $A = \text{Methyl}$ ;  $a = 2$ ;  
 $Q = 1,4\text{-Phenylen}$ ;  $T = 1,2\text{-Ethandiol-diyl}$ ;  $L = \text{Methacrylat}$ .



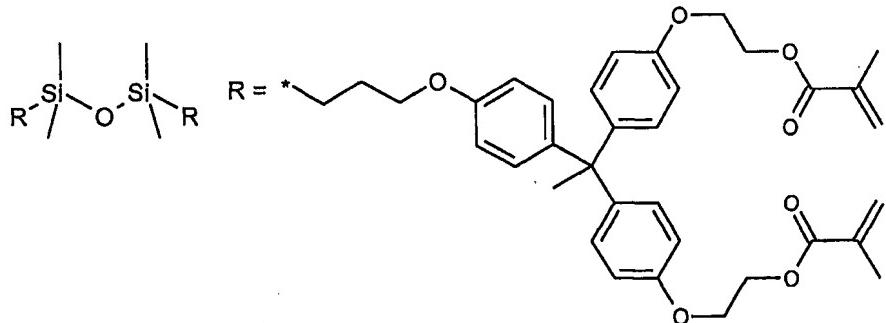
10

$x = 2; y = 0; z = 0; K = \text{Methyl}, G-C[(Q-T-L)_aA_{3-a}]$ ;  $G = 1,2\text{-Ethylen}$ ;  $A = \text{Methyl}$ ;  $a = 2$ ;  
 $Q = 1,4\text{-Phenylen}$ ;  $T = 1,2\text{-Ethandiol-diyl}$ ;  $L = \text{Methacrylat}$ .

- 15 -

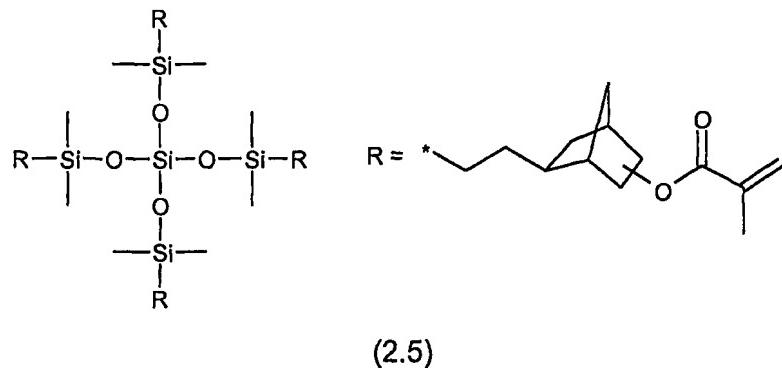


- 5      $x = 2; y = 0; z = 0; K = \text{Methyl}, G-C[(Q-T-L)_aA_{3-a}]$ ;  $G = 4,7\text{-Dioxa-8-oxo-1,10-decylene}$ ;  
        $A = \text{Methyl}; a = 2; Q = 1,4\text{-Phenylen}; T = 1,2\text{-Ethandiol-diyl}; L = \text{Methacrylat}$ .

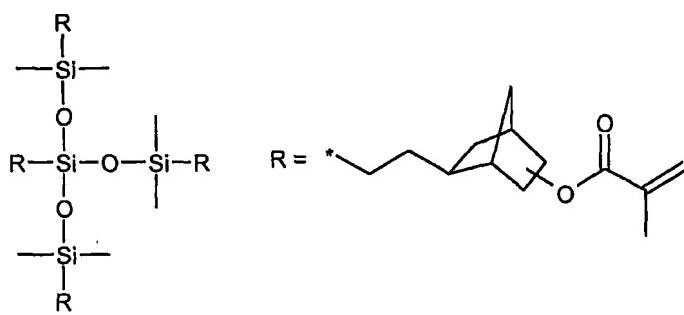


- 10     $x = 2; y = 0; z = 0; K = \text{Methyl}, G-C[(Q-T-L)_aA_{3-a}]$ ;  $G = 4\text{-Oxa-1,4-butylene-4-(1,4-phenylene)}$ ;  
        $A = \text{Methyl}; a = 2; Q = 1,4\text{-Phenylen}; T = 1,2\text{-Ethandiol-diyl}; L = \text{Methacrylat}$ .

- 16 -



5     $x = 4; y = 0; z = 1; K = \text{Methyl}, Q-L; Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo}[2.2.1]\text{hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl}; L = \text{Methacrylat};$

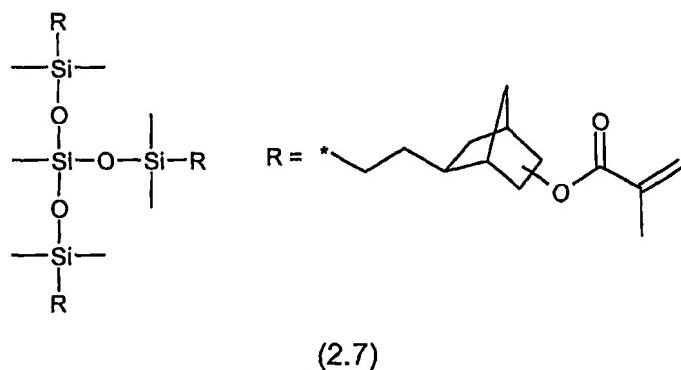


10

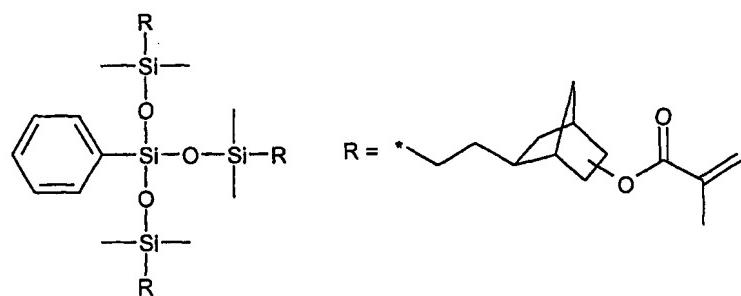
$x = 3; y = 1; z = 0; K = \text{Methyl}, Q-L; Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo}[2.2.1]\text{hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl}; L = \text{Methacrylat};$

15

- 17 -

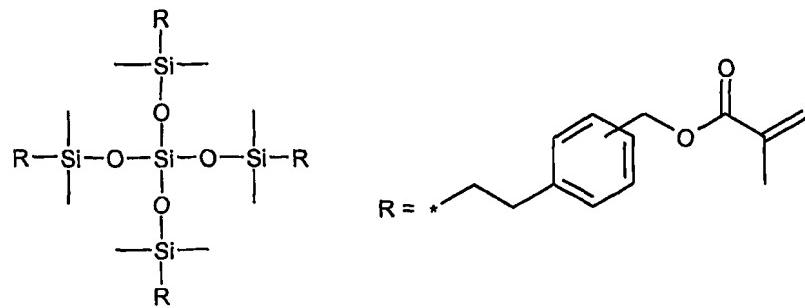


10      $x = 3; y = 1; z = 0; K = \text{Methyl, Q-L}; Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;}$



15     (2.8)

10      $x = 3; y = 1; z = 0; K = \text{Methyl, Phenyl, Q-L}; Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;}$

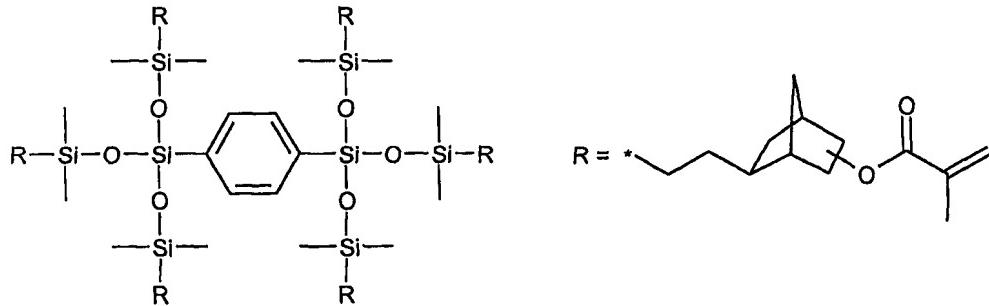


15     (2.9)

- 18 -

x = 4; y = 0; z = 1; K = Methyl, Q-L; Q = 1,2-Ethylen-(2-(4-methylenoxyl-1,4(3)-phenylen); L = Methacrylat;

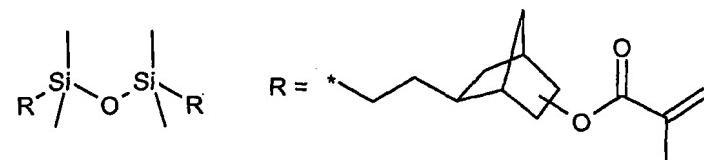
5



(2.10)

x = 4; y = 0; z = 1; K = Methyl, 1,4-Phenylen, Q-L; Q = 2(3)-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;

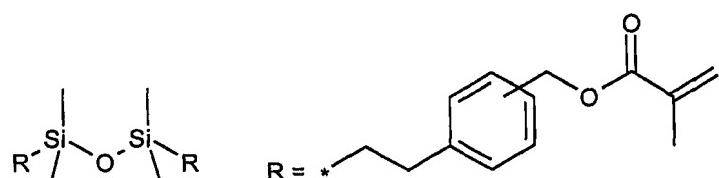
10



(2.11)

x = 2; y = 0; z = 0; K = Methyl, Q-L; Q = 2(3)-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;

15



(2.12)

x = 2; y = 0; z = 0; K = Methyl, Q-L; Q = 1,2-Ethylen-(2-(4-methylenoxyl-1,4(3)-phenylen); L = Methacrylat;

Erfindungsgemäß sind auch aus den Monomeren gemäß den Formeln (1) und/oder (2) herstellbare härtbare Massen, enthaltend:

- (K1) 0 bis 70, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Monomere gemäß Formel (1),  
5 (K2) 0 bis 70, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Monomere gemäß Formel (2),  
(K3) 0 bis 50, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% Co-Monomere,  
(K4) 20 bis 90, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,  
(K5) 0,001 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% Initiatoren,  
(K6) 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe,

10

mit der Maßgabe dass die Summe der Komponenten (K1) und (K2) mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 12 Gew.-% beträgt.

Co-Monomere gemäß Komponente (K3) sind mindestens einfach ethylenisch ungesättigt. Bevorzugt verwendete ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind allgemein ein- und mehrfunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (DE-A-43 28 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise 20 Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglykolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch 25 langkettige Monomere auf der Basis von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat, die aus der US-A-3 066 112 bekannt sind, oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-diethoxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten 30 Bisphenol-A-diacryl und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-C-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decans und die Diacryl- und

- 20 -

Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decans.

- Als Füllstoffe gemäß Komponente (K4) sind in der Regel anorganische Füllstoffe einsetzbar. Beispielhaft genannt seien Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren oder deren Granulate. Bevorzugt werden röntgenopake Füllstoffe, zumindest teilweise, mit eingesetzt. Diese können beispielsweise röntgenopake Gläser sein, also Gläser, welche beispielsweise Strontium, Barium oder Lanthan enthalten (z.B. nach US-A-3 971 754) oder ein Teil der Füllkörper besteht aus einem röntgenopaken Zusatz, wie beispielsweise Yttriumtrifluorid, Strontiumhexafluorozirkonat oder Fluoriden der Selten-Erdmetalle (z.B. nach EP-A-0 238 025). Zum besseren Einbau in die Polymermatrix ist es von Vorteil, die anorganischen Füllstoffe zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloyloxypropylsilan oder Trimethoxyglycidylsilan.

Die Füllkörper haben vorzugsweise eine mittlere Kornverteilung <20 µm, insbesondere <5 µm, sowie eine obere Korngrenze von 150 µm, vorzugsweise 70 µm und insbesondere 25 µm.

- Besonders bevorzugt werden Gemische von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von 0,02 bis 0,06 µm und 65 bis 85 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 5 µm verwendet.

- Als Initiatoren gemäß Komponente (K5) werden solche Systeme verwendet, die in einem geeigneten Zeitraum Radikale zu bilden vermögen. Bei einkomponentigen Massen werden hierfür Photoinitiatoren eingesetzt, die durch Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht die Polymerisationsreaktion auslösen können.

Vertreter solcher Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Lichtpolymerisation durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen oder 5 organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin oder Peroxid/Barbitursäurederivate u. dergl. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist 10 es zweckmäßig, einen Initiator (z.B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z.B. Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt.

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (K6) können beispielsweise üblicherweise 15 auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

Die Herstellung der hier offenbarten Massen erfolgt vorzugsweise so, dass die flüssigen Bestandteile miteinander gemischt werden, die Initiatoren, sofern sie nicht 20 flüssig sind, darin durch Rühren eingebracht werden und anschließend die Füllstoffe zugegeben werden. Eine gute Komogenisierung kann durch Kneten erreicht werden.

Zweikomponentige Zubereitungen, deren Aushärtung durch Redox-Mechanismen erfolgt, werden so formuliert, dass die wesentlichen Bestandteile des Redox- 25 Initiierungssystems getrennt in je einem Teil der zweikomponentigen Zubereitung eingebracht werden. Die Aufteilung der Bestandteile der Gesamtzubereitung richtet sich nach den jeweiligen Lagerbeständigkeiten und dem angestrebten Mischungsverhältnis.

30 Die polymerisierbaren Massen zeichnen sich durch einen hohen Füllstoffanteil und damit verbundener hoher Festigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit aus.

- 22 -

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

5

Die erfindungsgemäßen Massen werden üblicherweise in Behältnisse, wie Schlauchbeutel, Ein- oder Mehrkammerkartuschen oder Kapseln und andere Applikationseinheiten, beispielsweise Blisterverpackungen oder Spritzen, wie aus dem dentalen Bereich bekannt, eingebracht.

10

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher beschrieben, ohne dass sie durch diese begrenzt werden soll.

BeispieleHerstellungsbeispiel 1

- 5        Herstellung von 1,3,5,7-Tetrakis[2(3)-methacryloyl-bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,3-propandiyl]-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxan (1.1)

10 g (41,6 mMol) 1,3,5,7-Tetramethyl-cyclotetrasiloxan werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 34,3 g (166 mMol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat (hergestellt gemäß US-3,927,116) und mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt, ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  bis zum Verschwinden der Bande nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 45,2 g (93 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität  $\eta$  ( $23^\circ\text{C}$ ) =  $70\text{ Pa*s}$ ,  $n_D^{20} = 1,496$ .

15

Herstellungsbeispiel 2

- Herstellung von 1,3,5,7-Tetrakis[4(3)-methacryloylmethylen-phenyl-1-(1,2-ethandiyl]-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxan (1.3)

20        10 g (41,6 mMol) 1,3,5,7-Tetramethyl-cyclotetrasiloxan werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 33,7 g (166 mMol) 4(3)-Vinylbenzyl-methacrylat (hergestellt gemäß Beispiel 1 von EP-A-0 381 005) und mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt, Fa. ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  bis zum Verschwinden der Bande nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 45,2 g (93 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität  $\eta$  ( $23^\circ\text{C}$ ) =  $45\text{ Pa*s}$ ,  $n_D^{20} = 1,528$ .

- 24 -

Herstellungsbeispiel 3

Herstellung von 1,5-Bis[2(3)-methacryloyl-bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,2-ethandiyl]-  
1,1,5,5-tetramethyl-3,3-bis-[2-(2(3)-methacryloyl-bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,2-  
5 ethandiyl)-2,2-dimethylsiloxy]-trisiloxan (2.5)

- 10 g (30,4 mMol) Tetrakis-dimethylsiloxy-silan werden in 50 ml Toluol gelöst und mit  
25,1 g (122 mMol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat (hergestellt gemäß Beispiel  
XIV von US-3,927,116) und mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt,  
10 Fa. ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch  
vorhandener Si-H-Bande bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  bis zum Verschwinden der Bande  
nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 45,2 g  
(93 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität  $\eta$  ( $23^\circ\text{C}$ ) = 12 Pa\*s,  $n_D^{20}$  = 1,492.

- 25 -

Herstellungsbeispiel 4

Herstellung von 1,4-Bis[2-(1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-(2(3)-methacryloyl)bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,2-ethandiyl)-cyclotetrasiloxanyl)-1,2-ethandiyl]-benzol (1.8)

5

625 g (2,6 Mol) 1,3,5,7-Tetramethyl-cyclotetrasiloxan werden mit 500 ml Toluol und 0,8 g Platin auf Aktivkohle bei Rückfluss vorgelegt. Dazu dotiert man 169 g Divinylbenzol (1,3 Mol; 80 %ig, technisch, Aldrich). Nach Verschwinden der vinylischen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR arbeitet man in gewohnter Weise auf. Man erhält 10 587 g (92 % d. Th.) eines farblosen Öls mit der Viskosität  $\eta$  (23°C) = 0,3 Pa\*s und einem Brechungsindex von 1,471.

15 21,7 g (0,105 Mol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat und 50 ml Toluol werden mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt, ABCR) versetzt. Man tropft bei 50 °C 11,3 g des im vorherigen Absatz hergestellten Öls zu und röhrt 24 Stunden. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa 2100 cm<sup>-1</sup> bis zum Verschwinden der Bande nachgeführt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 29,0 g (88 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität  $\eta$  (23°C) = 78 Pa\*s,  $n_D^{20}$  = 1,480.

20

Herstellungsbeispiel 5

Umsetzung eines SiH-Cyclengemisches mit einem Gemisch von 25 Allyloxyethylmethacrylat und 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat

30 10 g (166 mMol bezogen auf SiH) eines SiH-Cyclengemisches (40 % D<sup>H</sup><sub>4</sub>, 45 % D<sup>H</sup><sub>5</sub>, Rest höhere Ringe) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit einem Gemisch von 17,2 g (84 mMol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat (hergestellt gemäß US 3,927,116), 14,3 g (84 mMol) Allyloxyethylmethacrylat und Hexachlorplatinsäure (gelöst in i-Propanol) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa 2100 cm<sup>-1</sup> bis zum Verschwinden der

- 26 -

Banden nachgeröhrt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 40 g (96 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität 2 Pa\*s,  $n_D^{20} = 1,486$ .

5

#### Anwendungsbeispiele, Vergleichsbeispiel

In einem 100 ml Laborkneter wurden die pastösen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen und dem Vergleichsbeispiel hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tabelle 1 beschrieben sind.

10

Die Zubereitungen wurden hinsichtlich Druck- und Biegefestigkeit sowie Elastizitätsmodul gemäß DIN ISO 4049 charakterisiert.

15

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch Bestrahlung der in Formen eingebrachten Massen über einen Zeitraum von 40 Sekunden mit dem Lichtgerät Elipar® II der Firma ESPE Dental AG, Deutschland.

20

Die Prüfkörper wurden nach Entformung für einen Zeitraum von 24 Stunden in deionisiertes Wasser bei 36 °C eingelagert und danach die mechanischen Eigenschaften ermittelt.

Durch Bestimmung der Dichten der pastösen Zubereitungen und der ausgehärteten Massen nach der Archimedes'schen Auftriebsmethode wurde der bei der radikalischen Polymerisation auftretende Volumenschrumpf ermittelt.

25

Die Bestimmung der Opazität erfolgt mittels Probenkörper mit einer definierten Höhe von 3,5 (+/- 0,05) mm. Diese werden hergestellt, indem man das zu prüfende Material in entsprechend hohe Ringe bündig und blasenfrei einfüllt und zwischen planen glasklaren Matrizen je 40s mittels eines Lichtgerätes (Elipar® II, Fa. ESPE) im Kontakt belichtet. Die entformten Probekörper werden danach nochmals 15 min unter Vakuum in einem Lichtgerät (Visio® beta, Fa. ESPE) nachvergütet. Die Opazität wird dann mit dem Farbmessgerät „HunterLab LabScan Spectralcolorimeter“ der Firma Hunter Lab Associates Laboratory, Inc., USA

- 27 -

(Software SpecWare Software Version 1.10) gemessen und in %-Werten vom Gerät ausgegeben.

- Eine Zusammenstellung der an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den
- 5 Anwendungsbeispielen bzw. dem Vergleichsbeispiel ermittelten Eigenschaftswerten ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der pastösen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen bzw. dem Vergleichsbeispiel.

<b>Bestandteil</b> (Anteile in Gew.-%)	<b>Anwendungsbeispiel</b>			<b>Vergleichsbeispiel</b>		
	Nr. A1	A2	A3	V1	V2	V3
(K1) Monomer gemäß bevorzugtem Vertreter 1.1	22,5	10,3	11,3			
(K1) Monomer gemäß bevorzugtem Vertreter 1.8		10,3				
(K1) Monomer gemäß bevorzugtem Vertreter 2.5			11,3			
1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis-(3-methacryloxypropyl)-cyclotetrasiloxan				9,6	22,4	
2,2-Bis(4-(3-hydroxypropoxyphenyl)propandimethacrylat				7,6		
7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadekan-1,16-dioldimethacrylat					11,8	
Bis-acryloylmethyltriclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]dekan						15,7
(K2) Sr-Silikat-Glas, mittlere Teilchengröße 1,2 Mikrometer, silanisiert	73,9	76,4	74,0	35,0		77,1
(K2) Pyogene Kieselssäure	3,1	2,5	2,9			
(K2) Quarzpulver, mittlere Teilchengröße 1,5 Mikrometer, silanisiert				41,2	78,1	
(K5) 2,2'-(3-Methoxypropyl(nitrilo)diethanoldimethacrylat	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
(K5) 1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dion	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07

- 29 -

Tabelle 2: Zusammensetzung der Eigenschaftswerte, ermittelt an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen bzw. dem Vergleichsbeispiel.

Eigenschaft	Anwendungsbeispiel			Vergleichsbeispiel		
	Nr. A1	A2	A3	Nr. V1	V2	V3
Druckfestigkeit [MPa]	380	373	405	411	416	345
Biegefestigkeit [MPa]	109	99	115	117	97	92
Elastizitätsmodul [MPa]	9678	8952	10025	8120	7348	4569
Volumenschrumpf [%]	1,70	2,35	2,32	3,67	2,81	2,67
Opazität in [%]	84	80	80	82	96	98

5

Die mit den aus den erfindungsgemäßen Monomeren hergestellten Dentalmassen zeigen eine Opazität von annähernd 85%, die den visuellen Eindruck natürlicher Zahnsubstanz ermöglicht. Die Vergleichsbeispiele sind entweder deutlich opaker, wodurch eine ungenügende ästhetische Wirkung des Zahnersatzmaterials erhalten 10 wird, oder weisen ein Gehalt niedermolekularer Monomere auf und entsprechen daher nicht den toxikologischen Anforderungen.

Mit den aus den erfindungsgemäßen hochmolekularen Monomeren hergestellten Dentalmassen können bei optimaler Opazität hervorragende physikalische Werte 15 erzielt werden.

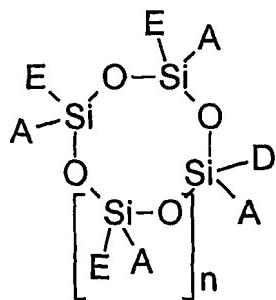
Insbesondere der Volumenschrumpf ist äußerst gering und die Dentalmassen sind daher für die dauerhafte restaurative Versorgung eines Patienten gut geeignet.

20

- 30 -

Patentansprüche

1. Monomere gemäß folgender Formel:



5

(1)

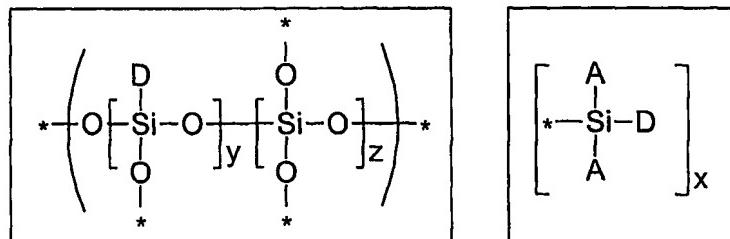
in welcher bedeuten:

- n = eine ganze Zahl von 0 bis 10;
- 10 A = H oder lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alk(en)yl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>15</sub>-Cycloalk(en)yl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkaryl,  
wobei aus den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR<sub>2</sub> und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder O(C=O) ersetzt sein können;
- 15 D = E oder ein Kohlenwasserstoff-Gerüst, das 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Cyclosiloxanreste verknüpft, wobei das Gerüst linear oder verzweigt oder cyclisch oder polycyclisch ist und 2 bis 50 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Cl, F, Br, I enthält und an welchem 1 bis 9 der oben definierten Cyclosiloxanreste gemäß Formel (1), abzüglich D, hängen;
- 20

- 31 -

- E = A oder eine polymerisierbare Gruppe entnommen aus der Gruppe G-C[(Q-T-L)<sub>a</sub>(A)<sub>3-a</sub>] und/oder Q-L und gegebenenfalls zusätzlich X-T-L, wobei bis zu 50%, bevorzugt unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem durchschnittlichen Molekül A entsprechen dürfen, mit der Maßgabe, dass bei Molekülen mit nur einem Siloxanring unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem durchschnittlichen Molekül A entsprechen dürfen, und mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe G-C[(Q-T-L)<sub>a</sub>(A)<sub>3-a</sub>] und/oder Q-L im Molekül enthalten sein muss;
- G = lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alk(en)ylen, Arylen, Alkarylen, Arylalkylen, wobei 0 bis 5 C-Atome ersetzt sein können durch einen Vertreter der Gruppe O, S, N-A, C(O), C(O)O, OC(O), C(O)N, NC(O), OC(O)O, NC(O)O, OC(O)N, NC(O)N;
- X = C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk(en)ylen;
- Q = ein in der Kette ein aromatisches oder polycyclisches Ringsystem enthaltender Rest, mit 5 bis 20 C-Atomen, der zusätzlich unabhängig voneinander 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N-A, S im Ringsystem aufweist;
- T = O, N-A oder ein zwei- oder mehrwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen;
- L = eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe;
- a = 2,3.

2. Monomere gemäß folgender Formel:



(2)

in welcher bedeuten:

- 32 -

$$\begin{aligned}x &\leq 2 + y + 2z; \\y &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8; \\z &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8;\end{aligned}$$

5 und A, D die Bedeutung wie in Anspruch 1 angegeben haben; mit der Maßgabe, dass mindestens drei der Reste D in einem Molekül die Bedeutung von G-C[(Q-T-L)<sub>a</sub>(A)<sub>3-a</sub>] oder Q-L oder X-T-L haben müssen, und mit der Maßgabe, dass bei y = z = 0 mindestens ein Rest D die Bedeutung von G-C[(Q-T-L)<sub>a</sub>(A)<sub>3-a</sub>] hat.

10

3. Verwendung der Monomere gemäß einem der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von härtbaren Massen.

4. Zusammensetzungen, enthaltend

15

- (K1) 0 bis 70 Monomere gemäß Anspruch 1,
- (K2) 0 bis 70 Monomere gemäß Anspruch 2,
- (K3) 0 bis 50 Co-Monomere,
- (K4) 20 bis 90 Gew.-% Füllstoffe,
- 20 (K5) 0,001 bis 5 Gew.-% Initiatoren,
- (K6) 0 bis 20 Hilfsstoffe,

mit der Maßgabe dass die Summe der Komponenten (K1) und (K2) mindestens 10 Gew.-% beträgt.

25

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 4 mit einer Opazität von 80 bis 90%.

6. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5 zur Herstellung von härtbaren Massen, insbesondere von Dentalmassen.

30

7. Verwendung der Monomeren gemäß Anspruch 1 und/oder 2 oder der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5 zur Herstellung

- 33 -

von Dentalmassen mit einer Opazität, die geeignet ist, den visuellen Eindruck natürlicher Zahnsubstanz zu gewährleisten.

8. Behältnis, enthaltend mindestens eine Masse umfassend Monomere gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2.
- 5
9. Behältnis, enthaltend mindestens eine Zusammensetzung gemäß einem der Anspruch 4 oder 5.
10. 10. Verwendung von cyclischen oder linearen Siloxanen, enthaltend mindestens eine Seitenkette  $G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}]$  und/oder Q-L, wie sie in Anspruch 1 beschrieben ist, zur Herstellung von härtbaren Massen mit einer Opazität von 80 bis 90%.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Inte	Application No
PC., L.	01/06100

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07F7/21 C07F7/08 A61K6/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 081 164 A (LAI, JUEY H.) 14 January 1992 (1992-01-14) column 14; example 3 ---	2-10
A	GAO, FENG ET AL: "Evaluation of multi-methacrylates copolymerized with methacryl-POSS for potential organic-inorganic hybrid dental restorative materials" POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.), vol. 41, no. 1, 2000, pages 580-581, XP001019703 page 581 ---	1,3,4,6, 7,10
A	DE 37 07 908 A (BAYER A.-G., FED. REP. GER.) 31 March 1988 (1988-03-31) page 19, line 35 - line 55 ---	2-4,6,7, 10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

13 August 2001

05/09/2001

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	Application No
PC	01/06100

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 199 34 407 A (ESPE DENTAL A.-G., GERMANY) 25 January 2001 (2001-01-25) the whole document ----	1-10
P,X	DE 198 60 364 A (ESPE DENTAL AG) 29 June 2000 (2000-06-29) the whole document ----	1-10
P,X	DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29 June 2000 (2000-06-29) the whole document -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 01/06100

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5081164	A	14-01-1992	NONE		
DE 3707908	A	31-03-1988	AT 84038 T		15-01-1993
			CN 87106681 A		20-04-1988
			DE 3783298 A		11-02-1993
			EP 0261520 A		30-03-1988
			ES 2053493 T		01-08-1994
			JP 2112174 C		21-11-1996
			JP 8032710 B		29-03-1996
			JP 63093790 A		25-04-1988
			US 4843136 A		27-06-1989
DE 19934407	A	25-01-2001	AU 6434200 A		13-02-2001
			WO 0107444 A		01-02-2001
DE 19860364	A	29-06-2000	AU 2795400 A		31-07-2000
			WO 0038619 A		06-07-2000
DE 19860361	A	29-06-2000	AU 3042800 A		01-08-2000
			WO 0042092 A		20-07-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

Fu/EP 01/06100

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07F7/21 C07F7/08 A61K6/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiert Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 081 164 A (LAI, JUEY H.) 14. Januar 1992 (1992-01-14) Spalte 14; Beispiel 3 ---	2-10
A	GAO, FENG ET AL: "Evaluation of multi-methacrylates copolymerized with methacryl-POSS for potential organic-inorganic hybrid dental restorative materials" POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.), Bd. 41, Nr. 1, 2000, Seiten 580-581, XP001019703 Seite 581 ---	1,3,4,6, 7,10
A	DE 37 07 908 A (BAYER A.-G., FED. REP. GER.) 31. März 1988 (1988-03-31) Seite 19, Zeile 35 - Zeile 55 ---	2-4,6,7, 10
-/-		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13. August 2001

05/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06100

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 199 34 407 A (ESPE DENTAL A.-G., GERMANY) 25. Januar 2001 (2001-01-25) das ganze Dokument ----	1-10
P,X	DE 198 60 364 A (ESPE DENTAL AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) das ganze Dokument ----	1-10
P,X	DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) das ganze Dokument ----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Int	nales Aktenzeichen
PCT	EP 01/06100

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5081164 A	14-01-1992	KEINE		
DE 3707908 A	31-03-1988	AT 84038 T		15-01-1993
		CN 87106681 A		20-04-1988
		DE 3783298 A		11-02-1993
		EP 0261520 A		30-03-1988
		ES 2053493 T		01-08-1994
		JP 2112174 C		21-11-1996
		JP 8032710 B		29-03-1996
		JP 63093790 A		25-04-1988
		US 4843136 A		27-06-1989
DE 19934407 A	25-01-2001	AU 6434200 A		13-02-2001
		WO 0107444 A		01-02-2001
DE 19860364 A	29-06-2000	AU 2795400 A		31-07-2000
		WO 0038619 A		06-07-2000
DE 19860361 A	29-06-2000	AU 3042800 A		01-08-2000
		WO 0042092 A		20-07-2000